

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97130430

※申請日期：97年08月08日

※IPC分類：C30B29/38 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) III族氮化物半導體磊晶基板  
(英)

H01L21/205 (2006.01)

C23C16/34 (2006.01)

H01L33/00 (2006.01)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司  
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平  
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號  
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 天野浩  
(英) AMANO, HIROSHI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 坂東章  
(英) BANDO, AKIRA

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/09 ; 2007-208496  有主張優先權

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97130430

※申請日期：97年08月08日

※IPC分類：C30B29/38 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) III族氮化物半導體磊晶基板  
(英)

H01L21/205 (2006.01)

C23C16/34 (2006.01)

H01L33/00 (2006.01)

## 二、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司  
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平  
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號  
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共2人)

1. 姓名：(中) 天野浩  
(英) AMANO, HIROSHI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 坂東章  
(英) BANDO, AKIRA

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/09 ; 2007-208496  有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種 III 族氮化物半導體磊晶基板，特別是適合紫外線或深紫外線區域的發光元件之 III 族氮化物半導體磊晶基板。

### 【先前技術】

以往 III 族氮化物半導體被利用作為構成放射短波長的可見光之發光二極體（LED）、雷射二極體（LD）等的 pn 接合型構造之 III 族氮化物半導體發光元件用之功能材料。於該情況，為了提高發光層的品质，例如以氮化鎵·銦（GaInN）作為發光層，構成呈現藍色帶或綠色帶的發光之 LED 時，在基板上形成數  $\mu\text{m}$  的氮化鎵（GaN）（以下稱為底層），可改善結晶性的同時，光容易取出。而且，於 LD 等要求更良好的品質之結晶性之裝置的製作，為了更進一步提高底層的結晶性，加工基板或底層，藉由於其上堆積結晶，可減少移位。再者，為了更進一步減少移位密度，可使用獨立的 GaN 基板。

另一方面，於發光層使用氮化鎵、氮化鋁·鎵或氮化鋁之呈現紫外線或深紫外線區域的發光之發光元件，GaN 因吸收 360nm 以下的波長，會吸收從發光層放出的光，而使發光效率下降。而且 GaN 上之  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ （ $0 < y \leq 1$ ）層，因晶格常數差及熱膨脹係數差而容易發生龜裂，妨礙裝置的製作。該龜裂，在 Al 組成越大時越顯著，對 Al 組成

大之短波長裝置的影響大。

爲了解決該問題，必須在至少不吸收從發光層放出的光之物質上製作發光層。例如，於  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $0 < y \leq 1$ ) 層爲活性層的情況，使用作爲底層之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層，必須爲  $y < x$ 。所以，使用作爲底層之  $\text{AlGaN}$ ，儘可能地期望  $\text{AlN}$  的莫耳分率高。但是，傳統  $\text{AlN}$  的莫耳分率越高之  $\text{AlGaN}$ ，難以得到良好品質的結晶。此係  $\text{AlN}$  爲熔點高且蒸氣壓非常低的物性之物質，即使於結晶成長，與  $\text{GaN}$  結晶成長之  $\text{Ga}$  原子比較， $\text{AlN}$  成長時的  $\text{Al}$  原子在表面的遷移困難而結晶晶格組成困難。

作爲解決該問題之方法，近年使用 MOVPE (金屬有機氣相磊晶) 法、MBE (分子束磊晶) 法之結晶成長，在  $\text{SiC}$  基板、藍寶石基板上使  $\text{AlN}$  成長的情況下，藉由交互供應  $\text{Al}$  原料及  $\text{N}$  原料而促進  $\text{Al}$  原子的遷移之方法，可得高品質的  $\text{AlN}$  層 (參照應用物理信函 (Applied Physics Letters), Vol. 81, 4392-4394, (2002))。但是，該方法有結晶成長速度慢、生產性差的問題。

而且，作爲改善結晶品質之方法，已有提案使異種的極薄膜層從數次循環至數百次循環進行層合 (參照結晶成長期刊 (Journal of Crystal Growth), Vol. 298, 345-348, (2007))，數百次循環之層合爲生產性差之主要原因。製作如 LED、LD 之發光元件時，因需要相當的層厚，如此的方法不適合於發光裝置的製作。

由於上述之情事，藍寶石、 $\text{SiC}$  基板上相對的成長速

度大，層合數  $\mu\text{m}$  以上的厚度之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層，對製作紫外線或深紫外線區域的發光元件為非常重要的技術。對應該課題，例如已開發層合  $\text{AlN}$  於藍寶石的基材上之模版基板（參照專利第 3768943 號公報）。但是，於該模版基板的情況，於  $\text{AlN}$  層本身的結晶性，C 面結晶面的面方向均勻性非常良好，但 C 軸的旋轉方向之結晶方向均勻性稱不上良好。而且，藉由使用該模版基板，層合於其上之  $\text{GaN}$ 、較低的  $\text{AlN}$  莫耳分率之  $\text{AlGaN}$  被認為有低移位的效果，隨  $\text{AlN}$  莫耳分率變高，低移位化的效果變小，有變得難以得到良好品質的  $\text{AlGaN}$  結晶之特徵（參照 *Physica Status Solidi C* Vol. 0, 2444-2447(2003)）。

總而言之，於傳統的  $\text{AlN}$  模版基板上層合  $\text{GaN}$ ，或使用獨立的  $\text{GaN}$  基板的情況， $\text{GaN}$  吸收從發光層放出的光。再者， $\text{GaN}$  上堆積  $\text{Al}$  組成高之  $\text{AlGaN}$  時，因晶格常數差及熱膨脹係數差而對  $\text{AlGaN}$  層產生龜裂等對裝置特性有影響之特性的劣化。

為了解決此等問題，藉由使用可透過所接收的發光波長之組成的  $\text{AlGaN}$  基板，必須沒有光的吸收，提高接收發光效率。再者，需要使  $\text{AlGaN}$  基板與接收發光層的晶格常數差及熱膨脹係數差變小，抑制接收發光層的龜裂、移位的發生，提高結晶品質。再加上，需要抑制  $\text{AlGaN}$  基板本身的龜裂、移位的發生，提高結晶品質。然而，至此  $\text{AlGaN}$  基板的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 的結晶品質仍不充分。特別是  $\text{AlN}$  莫耳分率高之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ )，與

GaN 比較，因接近高熔點及低蒸氣壓之 AlN 的特徵，良好的結晶成長有困難。

### 【發明內容】

本發明的目的，係有鑑於上述問題點，提供抑制龜裂、移位的產生、結晶品質提高之 III 族氮化物半導體磊晶基板，亦即  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 磊晶基板。特別是提供對紫外線或深紫外線區域的發光元件有用之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 之磊晶基板。

本發明係於基材上使 GaN 或  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 等的 III 族氮化物半導體結晶，在  $\langle 0001 \rangle$  軸方向成長（C 面成長）的情況，藉由結晶中混合存在 +C 極性結晶（III 族極性面結晶）與 -C 極性結晶（氮素極性面結晶），可得高品質的  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶者。

亦即，本發明係提供以下的發明。

(1) III 族氮化物半導體磊晶基板，其係由基材以及層合於該基材上之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層所成，其特徵為於該  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的基材側存在混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層。

(2) 如上述第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的基材與相反側的表層，只由具有 +C 極性的結晶所成。

(3) 如上述第 1 或 2 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的  $x$  之範圍為 ( $0 < x \leq 1$ )

)。

(4) 如上述第 1~3 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中於該混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層中，-C 極性的結晶與 +C 極性的結晶之粒徑皆為 10~5000nm。

(5) 如上述第 1~4 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的 (10-10) 非對稱面的 X 射線半值寬度為 400 秒以下。

(6) 如上述第 1~5 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其係使用 MOVPE (金屬有機氣相磊晶) 法堆積  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層。

(7) 如上述第 6 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其係使混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層以 V/III 比為 20~2000 的範圍進行堆積。

(8) 如上述第 6 或 7 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中堆積只有由具有 +C 極性的結晶所成之層時的 V/III 比，較堆積混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層時的 V/III 比更小。

(9) 如上述第 6~8 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其係使混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層於 1250°C 以上的溫度進行堆積。

(10) 如上述第 1~9 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其係於基材中使用選自藍寶石 (sapphire)、SiC、Si、ZnO 以及  $Ga_2O_3$  所成群的至少一種。

(11) III 族氮化物半導體元件，其係使用上述第 1~11 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板所成。

(12) III 族氮化物半導體紫外線或深紫外線發光元件，其係使用上述第 2 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板所成。

本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板，抑制龜裂、移位的發生，提高結晶品質。所以，於其上所層合之 III 族氮化物半導體，因龜裂、移位的發生被抑制，結晶品質提高，也可有效地作為 III 族氮化物半導體裝置的基板。

特別是本發明的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 磊晶基板，期待在醫療、精密加工的領域之應用之製作 360nm 以下的紫外線或深紫外線領域的接收發光裝置的情況下有效果。

#### 【實施方式】

本發明係於基材上使  $\text{GaN}$  或  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 等的 III 族氮化物半導體結晶，在  $\langle 0001 \rangle$  軸方向成長（C 面成長）時，藉由結晶中混合存在 +C 極性結晶（III 族極性面結晶）與 -C 極性結晶（氮素極性面結晶），可得高品質的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶者。亦即，藉由混合存在 +C 極性結晶與 -C 極性結晶，沿結晶的粒界，使移位彎曲而實現低移位化。於基材上，形成 +C 極性結晶與 -C 極性結晶混合存在的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層。然後，利用 +C 極性結晶比 -C 極性結晶在橫方向上容易成長的特徵，慢慢地 +C 極性結晶覆蓋 -C 極性結晶，此時，在 +C 極性結晶

與 -C 極性結晶的邊界移位彎曲。最後，+C 極性結晶覆蓋全部之結晶上部，只形成 +C 結晶。

於極性的判斷上，係使用電子線繞射之所謂 CBED（收斂束電子繞射）方法。但是，該手法係將樣品，使用聚焦離子束（FIB；focused ion beam）等的手法，必須形成 100nm 程度的薄膜製作困難，且有測定區域窄的問題。再者，如  $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 < x \leq 1$ ）的 3 元混合結晶，因局部組成的不均勻之影響等，有精度的問題。另一方面，藉由蝕刻之極性判斷，不僅簡便且可同時觀察寬廣的區域。因利用 +C 極性結晶與 -C 極性結晶的蝕刻速度之差異，只要先確定蝕刻條件，可比較容易地判斷極性。於本發明，採用室溫的 8 莫耳 KOH 溶液中使磊晶晶圓浸漬 10 分鐘的方法。此時，磊晶層的一部份，預先以例如金之可耐 KOH 的物質遮蔽。蝕刻後，進行水洗、乾燥， $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層幾乎不反應，使用只溶解遮罩的藥品（以金為遮罩的情況時，例如王水等），使遮罩剝離，被遮罩保護的部分以及不受保護被 KOH 水溶液蝕刻的部分之階差，以探針階差計或雷射顯微鏡等進行測定。從浸漬時間與階差，求得  $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層對 KOH 水溶液之蝕刻速度。蝕刻速度未達  $0.1\mu\text{m/hr}$  的情況時，判斷為 +C 極性，而  $0.1\mu\text{m/hr}$  以上的情況時，判斷為 -C 極性。

於本案發明，作為 III 族氮化物半導體層合之基材，可使用熔點較高、具耐熱性之藍寶石（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  單結晶）、氧化鋅（ZnO）或氧化鎵（組成式  $Ga_2O_3$ ）等的氧化物

單結晶材料、矽單結晶（矽）、立方晶或六方晶結晶型的碳化矽（SiC）等 IV 族半導體單結晶所構成之基板等。但是，使 GaN、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 < x \leq 1$ ）所構成的 III 族氮化物半導體的六方晶的 C 面成長，必須選擇基材結晶表面的面方位。

本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板，係由基材以及形成於其上之 GaN、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ $0 < x \leq 1$ ）之 III 族氮化物半導體所構成。上述組成的 III 族氮化物半導體，可藉由有機金屬化學氣相沈積法（簡稱為 MOVPE、MOCVD 或 OMVPE 等）、分子束磊晶法（MBE）及氮化物氣相磊晶法（HVPE）等的氣相成長法而形成。而且，若限定為 AlN 結晶，也可以昇華法、液相成長法製作。此等之中，以 MOVPE 法較理想。

氣相成長法，與液相法比較時，較容易製作 AlGaN 混合結晶。再者，MOVPE 法，比 HVPE 法容易控制組成，可得比 MBE 法大之成長速度。

於 MOVPE 法，使用氫（ $H_2$ ）或氮（ $N_2$ ）作為載送氣體，使用三甲基鎵（TMG）或三乙基鎵（TEG）作為 III 族原料之 Ga 來源，使用三甲基鋁（TMA）或三乙基鋁（TEA）作為 III 族原料之 Al 來源，使用三甲基銾（TMI）或三乙基銾（TEI）作為 III 族原料之 In 來源，使用氨（ $NH_3$ ）或聯胺（ $N_2H_4$ ）作為氮來源等。

III 族氮化物半導體中為了混合存在 +C 極性結晶與 -C 極性結晶，必須控制各種成長條件，以對應 III 族氮化物

半導體的組成。以下，以  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 爲例，說明本發明之 III 族氮化物半導體磊晶基板的製造條件等。

因 III 族氮化物半導體中混合存在 +C 極性結晶與 -C 極性結晶，考慮  $\text{AlN}$  的物性，在高溫下使  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 成長較理想。特別是於使用 MOVPE 法的情況，必須調整成長溫度與供應原料之 V 族元素/III 族元素比（以後稱爲 V/III 比）。藉由調整成長溫度與 V/III 比，可得到 +C 極性結晶與 -C 極性結晶混合存在，又可控制 +C 極性結晶容易成長的條件，-C 極性結晶也容易成長的條件。

如上述專利第 3768943 號公報之記載，傳統上於形成 -C 極性面，基材必須氮化（特別是藍寶石的情況）。但是，-C 極性面，在化學性質上比 +C 極性面非常弱，對接收發光的裝置的應用有困難，通常需要使用 +C 極性面。本發明具有在沒有氮化處理之基板，同時形成具有 +C 極性面的結晶以及具有 -C 極性面的結晶之特徵，該方法對移位的減低效果大。

MOVPE 法，因可製造組成控制性佳、生產性高之  $\text{AlGaIn}$ ，作爲結晶成長方法非常優異。

藉由將其利用於波長  $360\text{nm} \sim 200\text{nm}$  程度的紫外線或深紫外線區域之 LED、LD 及受光元件等的接收發光元件可製作接收發光的效率比傳統高之裝置。而且，因可期待結晶性飛躍性的提升，可實現傳統無法實現之短波長區域之接收發光元件。

於 MOVPE 法，使用上述原料，在基板上依據目的使

III 族氮化物半導體層於 1250°C 以上的溫度範圍下成長較理想。因於 1250°C 以下，Al 組成高之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ )，其結晶品質劣化。

於成長初期，V/III 比比比較高，且於 1250°C 以上的高溫使  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層成長。藉此，III 族原料，於成長初期，容易與氮來源或氮來源分解之氮元素反應，於基材表面，幾乎不生成一般 V/III 比，而生成具有 -C 極性之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層。結果，於基材表面引起具有 -C 極性之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層區域與具有 +C 極性之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層區域的混合存在。

但是，隨著成長之進展，橫方向容易成長之 +C 極性層，覆蓋於 -C 極性層地成長於 -C 極性層上，結果形成只有 +C 極性層之均勻的層。此時，+C 極性層在覆蓋 -C 極性層的過程，移位沿著粒界彎曲，而抑制移位朝結晶上層之傳播，可得高品質的  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層。

於 V/III 比，可為固定，可於成長初期令 V/III 比比比較大，使混合層容易成長，之後，令 V/III 比比比較小，使 +C 極性層優先成長，可層合更平坦且低移位之 +C 極性層。V/III 比太大時，只形成 -C 極性層，因沒有形成 +C 極性層，表面不平坦，且妨礙裝置的製作而無法利用。

如此，+C 面與 -C 面的比例隨 V/III 比及成長溫度等變化，而可進行控制。而且，成長壓力也可期待相同的效果。

+C 極性與 -C 極性混合存在之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ )

層成長時的 V/III 比，適合為 1 以上 10000 以下，較理想為 10 以上 5000 以下，更理想為 20 以上 2000 以下。而且，於磊晶層上部的表面附近為了得到均勻的 +C 極性層，於該情況之 V/III 比，適合為 1 以上 2000 以下，較理想為 5 以上 1000 以下，更理想為 10 以上 500 以下。

成長溫度在 1250°C 以上的高溫下有顯著的效果。此係因 AlN 原本為高熔點、低蒸氣壓的物質，預測其比 GaN 之最佳成長溫度高數百度，且更進一步促進氮的分解及反應，也促進 Al 的表面遷移，成長溫度適合為 1250°C 以上，較理想為 1300°C 以上，更理想為 1400°C 以上。

溫度太高時，因會引起基材的結晶性劣化，1800°C 以下較理想。又更理想為 1600°C 以下。

成長速度以具有某種程度的速度較理想。此係因混在層容易形成，且必須使 +C 極性層在橫方向成長，又因生產性提高之故。適合以 0.1 μm/小時以上成長。較理想為 0.5 μm/小時以上，更理想為 1 μm/小時以上。

成長速度太快時，因會引起結晶性的劣化，20 μm/小時以下較理想。更理想為 10 μm/小時以下。

對於混合存在 -C 極性及 +C 極性之  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層的 -C 極性結晶粒徑與 +C 極性結晶粒徑，在朝基材的成長初期，分別太小時，存在於粒界之移位的彎曲效果小，低移位化的效果小。此外，粒徑太大時，+C 極性結晶無法完全覆蓋 -C 極性結晶，直至上層部結晶都存在有 -C 極性結晶，而使結晶品質劣化。成長初期的 -C 極性

結晶的粒徑與 +C 極性結晶的粒徑，期望幾乎相同大小，適合為 10nm 以上 5000nm 以下。較理想為 50nm 以上 3000nm 以下，更理想為 100nm 以上 2000nm 以下。

結晶粒徑可以用與極性判定相同的方法進行測定。亦即，於室溫下浸漬於 8 莫耳 KOH 溶液 10 分鐘，水洗、乾燥後，表面及剖面以光學顯微鏡或電子顯微鏡觀察，存在馬賽克 (mosaic) 狀之 +C 極性結晶部份及 -C 極性結晶部份分別有數個地方，例如測定 5 處的長度，將其平均作為粒徑之方法而測定。

關於 -C 極性及 +C 極性混合存在的層之 -C 極性結晶與 +C 極性結晶的存在比例，以 2 : 8 ~ 8 : 2 的範圍較理想，更理想為 4 : 6 ~ 6 : 4 的範圍。-C 極性結晶太多時，不會完全被 +C 極性結晶覆蓋，而有 -C 極性結晶殘存於結晶表面，所以不理想。相反地，+C 極性結晶太多時，因在與基材的界面所產生之移位彎曲的效果變小，所以不理想。-C 極性結晶與 +C 極性結晶，以相同程度存在特別理想。

-C 極性及 +C 極性混合存在的層之厚度為 0.1 ~ 5 $\mu$ m 較理想。更理想為 0.3 ~ 2 $\mu$ m。0.1 $\mu$ m 以下時，移位沿粒界彎曲變難，因低移位化的效果變小而不理想。太厚時，導致結晶性的劣化，所以不理想。

如上述的厚度範圍，以 V/III 比大的條件下，使  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層成長，之後使 V/III 比變小，持續成長。藉由使 V/III 比變小，可生成只有存在 +C 極性結晶

之層。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層的總厚度為  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  較理想，更理想為  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。總厚度薄的情況下，-C 極性結晶被 +C 極性結晶覆蓋後的平坦性不足，所以不理想。而太厚時，產生晶圓的翹曲等的問題，所以不理想。

藉由該手法之低移位化的效果，Al 組成越大者，效果越大。藉此， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 層的 Al 組成範圍，亦即  $x$  的範圍為  $0.2 \leq x \leq 1$  較理想。 $x$  太小時，-C 極性結晶不易形成，-C 極性結晶相對於 +C 極性結晶的比例較小，所以不理想。更理想為  $0.5 \leq x \leq 1$ 。

如上述，本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層，其移位密度小，具有優異的結晶性。此係由 X 射線繞射波峰的半值寬度而確認。本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的 X 射線繞射波峰的半值寬度，在 (0002) 面顯示 200 秒以下，在 (10-10) 面顯示 400 秒以下的值。

於本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板上，層合具有機能性的半導體層合構造體，可成為各種半導體元件。

例如，形成發光元件用層合構造體的情況下，具有摻雜有 Si、Ge 及 Sn 等的 n 型摻質之 n 型導電性層、摻雜鎂等的 p 型摻質之 p 型導電性層等。作為材料，於發光層等，廣泛使用 InGaN，於包覆 (clad) 層等，使用 AlGaIn。特別於發光層，本發明有用於作為使用 AlGaIn 之紫外線或深紫外線發光元件的基板。

作為裝置，除發光元件外，可使用於雷射元件及接收

光元件等的光電轉換元件、或 HBT 及 HEMT 等的電子裝置等。此等半導體元件，其各種構造多數已知悉，層合於本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板上之元件構造，包含此等眾所周知的元件構造，無任何限制。

特別於紫外線或深紫外線發光元件的情況，使用本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板時，可得大的發光功率，於醫療、殺菌、細微加工及照明等的紫外線或深紫外線光源為有效的領域之用途。

#### 實施例

以下藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明不限於此等實施例。

#### (實施例 1)

圖 1 為表示本實施例所製作之藍寶石基材上層合 AlN 之本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板的剖面構造之模型圖。圖中，1 為基材。2 為  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層，其係由 -C 極性結晶及 +C 極性結晶混合存在的層 2a 及只有 +C 極性結晶存在之層 2b 所構成。11 為 +C 極性結晶，12 為 -C 極性結晶。

於藍寶石基材上層合 AlN 之構造體，利用一般的減壓 MOVPE 手段，依以下的順序而形成。首先，將 2 英吋  $\phi$  之 (0001) 藍寶石基材 1 載置於鉬基座。將其藉由傳送室設置於使用不銹鋼之水冷反應爐內，使氮氣流通，沖洗爐內

氣相成長反應爐內的流通氣體改為氫氣後，反應爐內維持於 30 托 ( Torr ) 。使電阻加熱器動作，基材 1 的溫度在 15 分鐘由室溫升溫至 1400℃。基材 1 的溫度繼續保持 1400℃，使氫氣流通 5 分鐘，使基材 1 的表面進行熱洗淨。

然後，使基材 1 的溫度降溫至 1300℃，在 1300℃ 確定溫度安定後，使伴隨三甲基鋁 ( TMA ) 的蒸氣之氫氣朝氣相成長反應爐內供應 10 秒鐘。藉此，藍寶石基材上與被鋁原子覆蓋或氣相成長反應爐的內壁以前附著之含有氮之堆積沈積物的分解所產生之氮原子反應，而形成一部份的氮化鋁 ( AlN ) 。任一者皆會抑制藍寶石基板 1 的氮化。

接著，供應氮氣 ( NH<sub>3</sub> ) 使 V/III 比為 500 地予氣相成長反應爐內，使 AlN 膜 2a 成長 10 分鐘。

然後，使氮氣 ( NH<sub>3</sub> ) 與三甲基鋁 ( TMA ) 調整為 V/III 比為 100，又使 AlN 膜 2b 成長 90 分鐘。成長中，藉由磊晶層的反射率與基座溫度之現場觀察裝置，監控溫度。而且，由反射率，確認 AlN 層的膜厚總共為 4 μm。

停止三甲基鋁 ( TMA )，降溫至 300℃，也停止氮氣 ( NH<sub>3</sub> ) 後，再降溫至室溫。使氣相成長反應爐內以氮氣取代，再藉由傳送室，取出載置於基座的晶圓。

取出的晶圓，在 2 英吋 φ 的全面沒有龜裂。以 X 射線繞射裝置，測定在 ( 0002 ) 及 ( 10-10 ) 面之繞射波峰的半值寬度時，分別為 75 秒及 350 秒，確認層合有具有非

常良好的結晶性之 AlN 層。爲了判定極性，首先，將磊晶晶圓的磊晶膜上的一部份蒸鍍金。然後，調製 8 莫耳/升 KOH 水溶液，於室溫下，使磊晶晶圓全體浸漬 10 分鐘。水洗後，使用王水除去金。再度水洗，乾燥 10 分鐘。蝕刻面幾乎同樣地被蝕刻，呈平坦狀。使用探針階差計，測定數處的階差，平均爲 10nm，蝕刻速度爲 0.06 $\mu\text{m}$ /小時。由於爲 0.1 $\mu\text{m}$ /小時以下，判定爲 +C 極性，確認在磊晶層最上部，全面爲 +C 極性。

附帶一提，爲了評價將成長初期之氨氣 ( $\text{NH}_3$ ) 以 V/III 比成爲 500 的狀態下供給氣相成長反應爐內 10 分鐘成長後的 AlN 膜，因此對其後未成長中斷的磊晶膜，實施同樣的極性判定。層厚爲 0.5 $\mu\text{m}$ 。關於不被遮罩保護之部份，明顯地被蝕刻的部份與幾乎不被蝕刻的部份存在馬賽克狀，其面積比幾乎爲 1:1。而且，被蝕刻的部份在 10 分鐘的蝕刻下完全溶解，蝕刻速度爲 3 $\mu\text{m}$ /小時以上。另一方面，幾乎不被蝕刻的部份之蝕刻速度爲 0.06 $\mu\text{m}$ /小時。由該結果，成長初期的成長條件下之成長，混合存在 +C 面及 -C 面，其比例約爲 1:1。

而且，結晶粒徑係根據以下順序進行測定。室溫的 8 莫耳 KOH 水溶液中，使磊晶晶圓浸漬 10 分鐘後，以 5 分鐘流水進行水洗，以潔淨烤箱乾燥 5 分鐘。然後，以電子顯微鏡觀察表面的 10 $\mu\text{m}$ ×10 $\mu\text{m}$  的視野。因存在馬賽克狀的被蝕刻挖掘的部份及幾乎不被蝕刻的部份，測定每 5 處之分別的區域的直徑，進行平均。結果，+C 極性結晶，

平均為  $1.0\mu\text{m}$ ，-C 極性結晶，平均為  $0.8\mu\text{m}$ 。

( 實施例 2 )

於實施例 1 所製作的本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板上，製作圖 2 所示的剖面構造之半導體層合構造體。圖中，1 及 2 與圖 1 相同，1 為基材，2 為  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層，其係由 -C 極性結晶及 +C 極性結晶混合存在的層 2a 及只有 +C 極性結晶存在之層 2b 所構成。11 為 +C 極性結晶，12 為 -C 極性結晶。3 為  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}(\text{Si})$  n-包覆 ( clad ) 層。4 為 MQW 活性層，其係由  $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$  勢壘 ( barrier ) 層 4a 及  $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  阱 ( well ) 層 4b 所構成。5 為  $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}(\text{Mg})$  p-電子阻隔 ( block ) 層，6 為  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}(\text{Mg})$  p-包覆 ( clad ) 層及 7 為  $\text{GaN}(\text{Mg})$  p-接觸層。10 為本發明的 AlN 模版基板。

製作方法，係將實施例 1 所製作的 AlN 磊晶基板，以與實施例 1 相同的操作，再度設置於反應爐，一邊使氫氣與氮氣 (  $\text{NH}_3$  ) 流通，一邊升溫至  $1100^\circ\text{C}$ ，使 AlGaN 的 AlN 莫耳分率為 25% 調整原料的 TMA 與三甲基鎵 ( TMG ) 之流通量，層合  $2\mu\text{m}$  之  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  所成的 n-包覆 ( clad ) 層 3。此時，以四甲基矽烷 ( TMSi ) 作為原料施以 n 型摻雜。然後，層合勢壘 ( barrier ) 層 4a 為由 AlN 莫耳分率 12% 之 AlGaN ( 層厚 8nm ) 4 層所成，阱 ( well ) 層 4b 為由 AlN 莫耳分率 4% 之 AlGaN ( 層厚 3nm ) 3 層所成之 MQW 活性層 4。此處，成長溫度降溫至  $1050^\circ\text{C}$  後，

層合 10nm 之 AlN 莫耳分率 35% 的 AlGa<sub>0.35</sub>N 所成之 p-電子阻隔 (block) 層 5。此時，以乙基環戊二烯基鎂 ((EtCp)<sub>2</sub>Mg) 為原料，摻雜 Mg。又，層合 0.5μm 的摻雜 Mg 之 AlN 莫耳分率 25% 的 AlGa<sub>0.25</sub>N 所成之 p-包覆 (clad) 層 6，最後層合 50nm 的摻雜 Mg 之 GaN 所成之 p-接觸層 7。

成膜結束後，使爐內溫度降溫至室溫後，介由傳送室取出。

將取出的晶圓加工成圖 3 的構造，蒸鍍 Ti/Al/Ti/Au 作為 n 電極 8，且 Ni/Au 作為 p 電極 9 後，藉由合金處理形成歐姆接觸，製作 LED 時，發光波長為 335nm，電流電壓特性，在流過 100mA 時為良好的 5.8V。而且，功率為 1mW。圖 3 中的符號與圖 2 相同，8 表示 n 電極，9 表示 p 電極。

(比較例 1)

對實施例 1 所製作的 AlN 磊晶基板，除改變 AlN 成長時的條件外，以與實施例 1 完全相同的條件製作 AlN 磊晶基板。圖 4 係表示本比較例所製作的 AlN 磊晶基板的剖面構造之模型圖。圖中，1 為基材，2 為 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0 ≤ x ≤ 1) 層。11 為 +C 極性結晶。

AlN 成長時的條件，與成長開始的同時，調整 NH<sub>3</sub> 與 TMA 使 V/III 比為 100，藉由現場觀察裝置，使 AlN 成長約 50 分鐘成為與實施例 1 同樣的全部膜厚。

結果，得到表面狀態良好的結晶，與實施例 1 同樣地

藉由 KOH 蝕刻進行極性判定時，階差平均為 10nm，蝕刻速度為 0.06 $\mu\text{m}$ /小時。由於為 0.1 $\mu\text{m}$ /小時以下，判定為 +C 極性，確認在磊晶層最上部，全面為 +C 極性。再者，X 射線繞射之半值寬度，在 (0002) 面為 100 秒，與實施例 1 差不多的值。但 (10-10) 面的值為 1500 秒，與實施例 1 比較時，相當差，移位密度與實施例 1 比較時，判定相當大。

附帶一提，為了將成長初期之氨氣 ( $\text{NH}_3$ )，以 V/III 比成爲 100 成長的狀態下供給氣相成長反應爐內 10 分鐘，成長後之 AlN 膜進行評價，對於其後不成長，而進行後續中斷的磊晶膜，實施同樣的極性判定。層厚為 0.5 $\mu\text{m}$ 。關於不被遮罩保護之部份，明顯地被蝕刻的部份與被遮罩保護而幾乎不被蝕刻的部份，分別全面一樣平坦。由階差，求出蝕刻速度時為 0.06 $\mu\text{m}$ /小時，確認全面為 +C 面。

#### (比較例 2)

使用比較例 1 所製作的 AlN 磊晶基板，與實施例 2 完全相同地方式製作 LED 時，發光波長為 335nm，與實施例 1 相同，電流電壓特性，在流過 100mA 時為 8V 的高，而且，功率為 0.3mW。得知底結晶品質的劣化影響電的特性。

#### [產業上的利用可能性]

本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板，可抑制龜裂

、移位的產生，提高結晶品質。所以，層合於其上之 III 族氮化物半導體，因也可抑制龜裂、移位的產生，提高結晶品質，作為發光元件等的 III 族氮化物半導體裝置的基板之利用價值極大。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示實施例 1 所製作的本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板的剖面構造之模型圖。

圖 2 係表示實施例 2 所製作的半導體層合構造體的剖面之模型圖。

圖 3 係表示實施例 2 所製作的發光元件的剖面之模型圖。

圖 4 係表示比較例 1 所製作的 AlN 磊晶基板的剖面構造之模型圖。

【主要元件符號說明】

1：基材

11：+C 極性結晶

12：-C 極性結晶

2： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層

2a：-C 極性結晶及 +C 極性結晶混合存在的層

2b：只有 +C 極性結晶存在之層

3：n-包覆 (clad) 層

4：MQW 活性層

- 4a : 勢壘 ( barrier ) 層
- 4b : 阱 ( well ) 層
- 5 : p-電子阻隔 ( block ) 層
- 6 : p-包覆 ( clad ) 層
- 7 : p-接觸層
- 8 : n 電極
- 9 : p 電極
- 10 : AlN 模版基板

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：III族氮化物半導體磊晶基板

本發明的目的在於提供一種抑制龜裂、移位的發生、提高結晶品質之 III 族氮化物半導體磊晶基板，亦即  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 之磊晶基板。特別是提供對紫外線或深紫外線區域的發光元件有用之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) 之磊晶基板。

本發明的 III 族氮化物半導體磊晶基板，其特徵為由基材以及層合於該基材上之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層所成，於該  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層的基材側存在混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

## 十、申請專利範圍

1. 一種 III 族氮化物半導體磊晶基板，其係由基材以及層合於該基材上之  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層所成，其特徵為：於該  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層的基材側，存在混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層的基材與相反側的表層，只由具有 +C 極性的結晶所成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的  $x$  之範圍為 ( $0 < x \leq 1$ )。

4. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中於該混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層中，-C 極性的結晶與 +C 極性的結晶之粒徑皆為  $10 \sim 5000\text{nm}$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層的 (10-10) 非對稱面的 X 射線半值寬度為 400 秒以下。

6. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中係使用 MOVPE (金屬有機氣相磊晶) 法堆積  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層。

7. 如申請專利範圍第 6 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中係使混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層以 V/III 比為  $20 \sim 2000$  的範圍進行堆積。

8. 如申請專利範圍第 6 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中堆積只有由具有 +C 極性的結晶所成之層時的 V/III 比，較堆積混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層時的 V/III 比更小。

9. 如申請專利範圍第 6 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中係使混有具有 -C 極性的結晶與具有 +C 極性的結晶之層於 1250°C 以上的溫度進行堆積。

10. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板，其中係於基材中使用選自藍寶石 (sapphire)、SiC、Si、ZnO 以及 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所成群的至少一種。

11. 一種 III 族氮化物半導體元件，其係使用申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之 III 族氮化物半導體磊晶基板所成。

12. 一種 III 族氮化物半導體紫外線或深紫外線發光元件，其係使用申請專利範圍第 2 項之 III 族氮化物半導體磊晶基板所成。

圖1

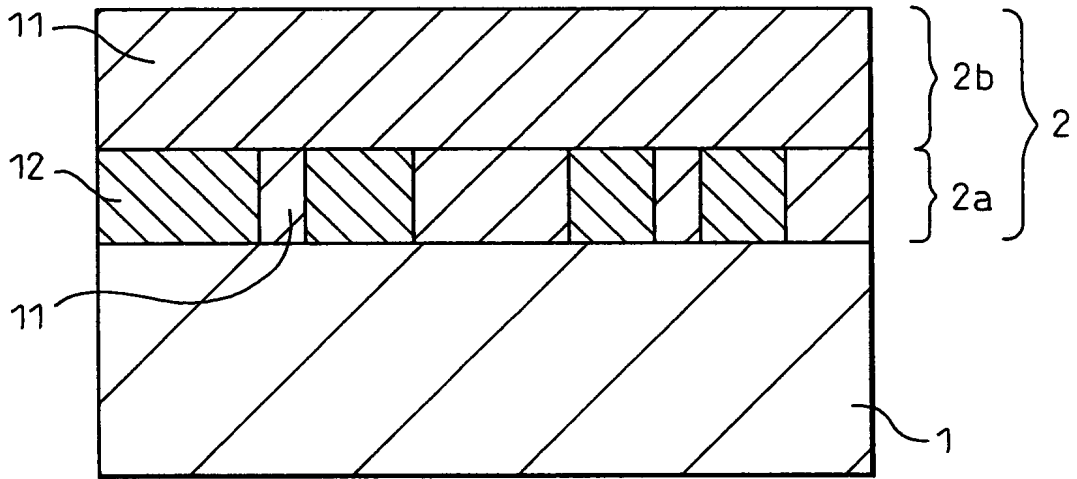


圖2

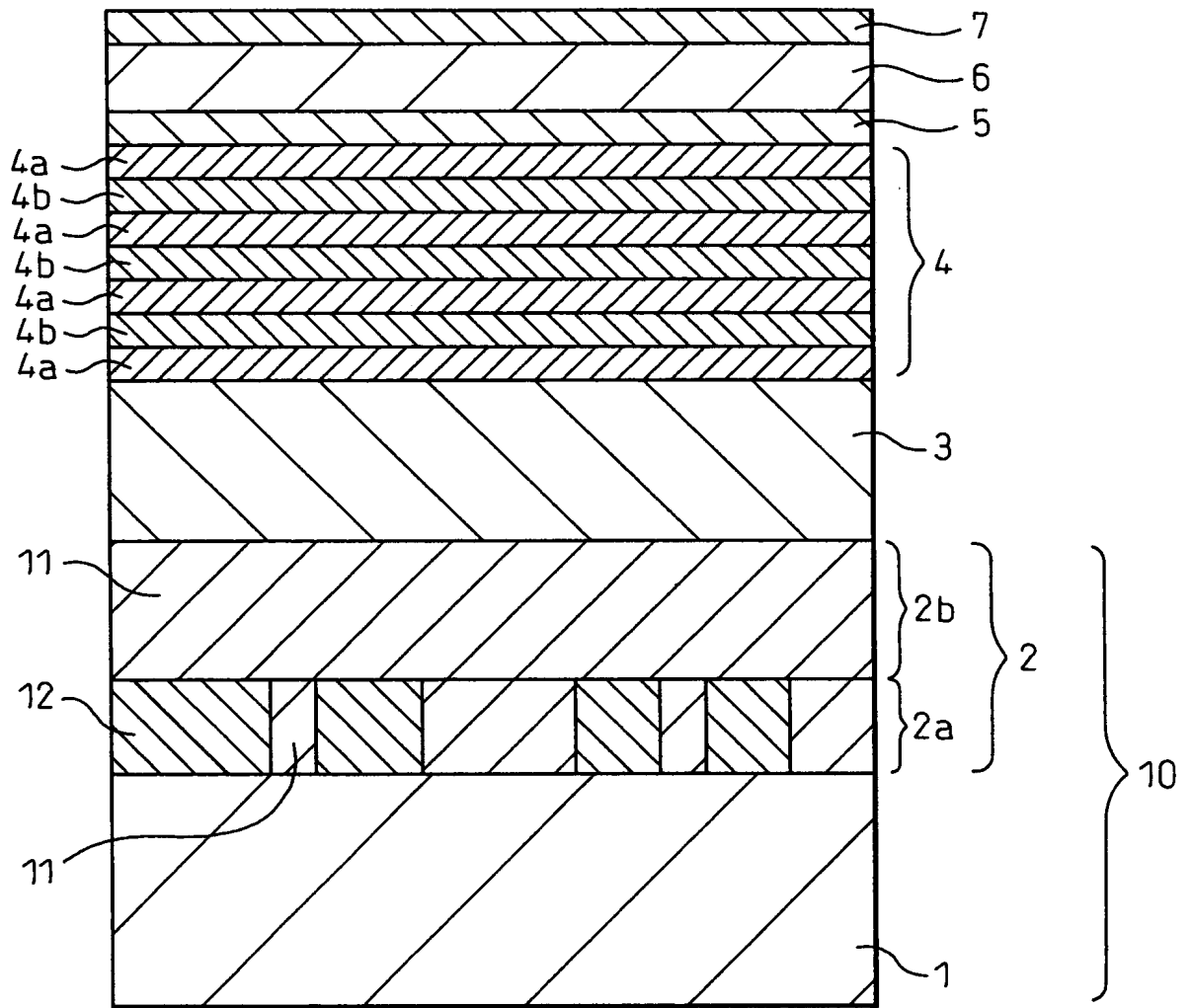


圖3

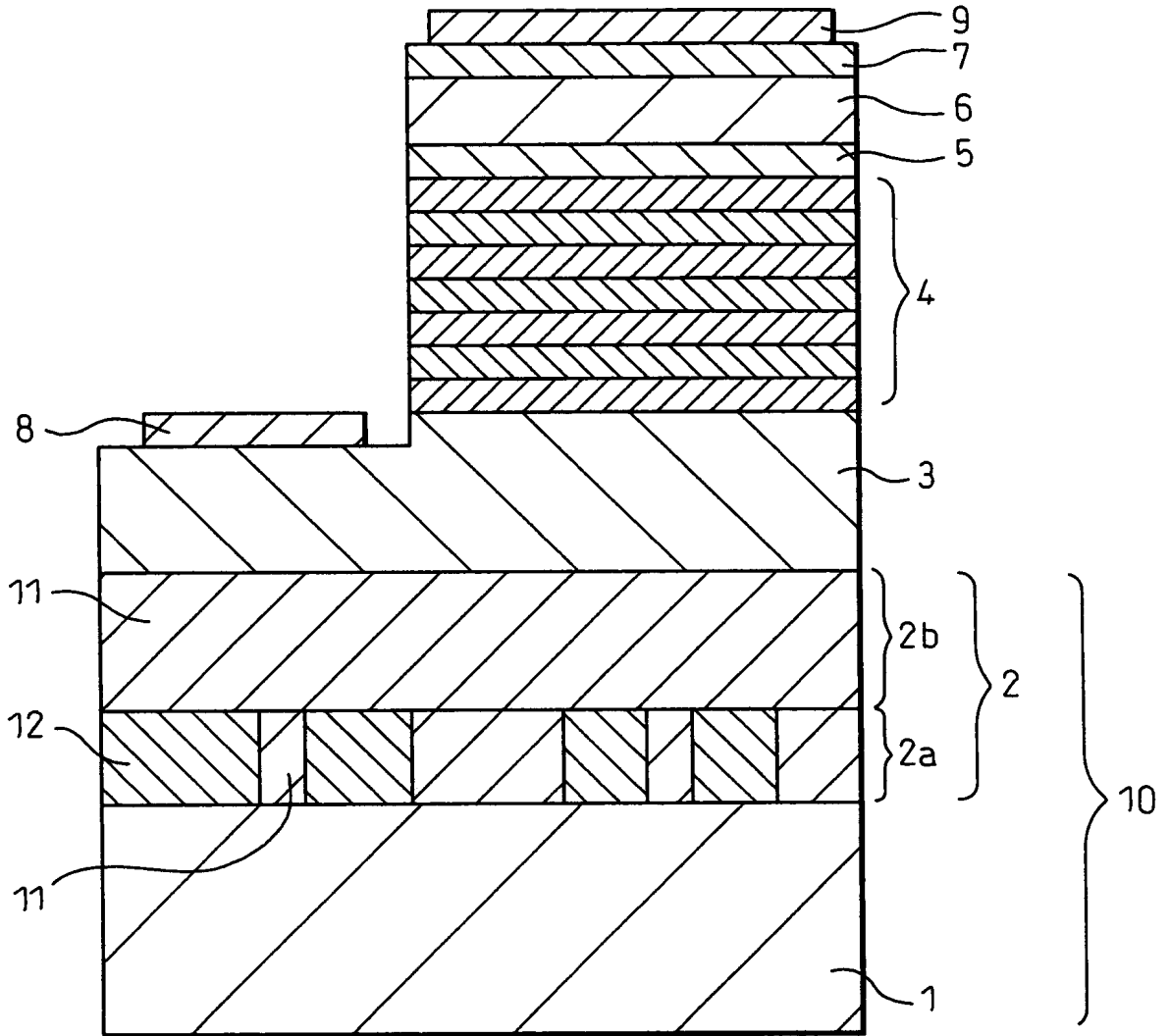
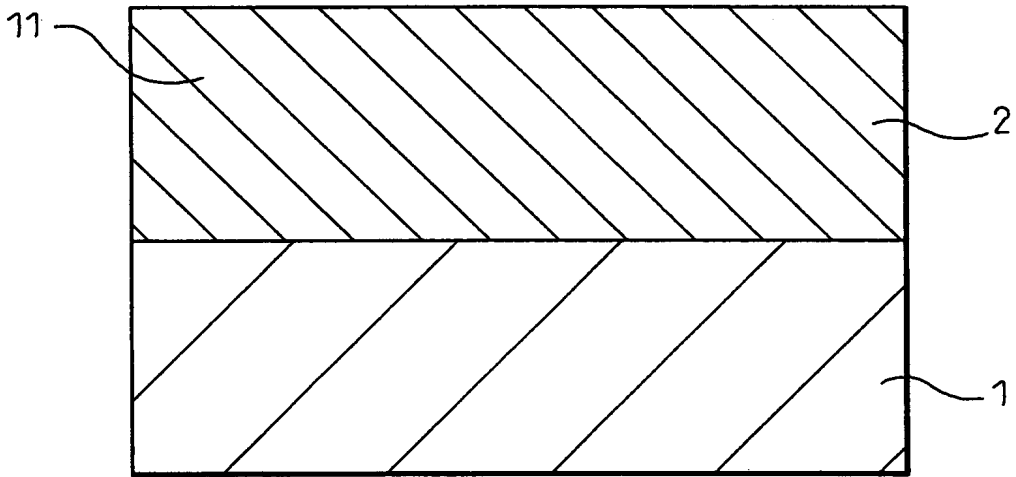


圖4



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：基材

11：+C 極性結晶

12：-C 極性結晶

2： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層

2a：-C 極性結晶及 +C 極性結晶混合存在的層

2b：只有 +C 極性結晶存在之層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無